

平衡蒸気の原子吸光による合金系の活量測定に関する基礎的研究

著者	尹 在 弘
号	1322
発行年	1990
URL	http://hdl.handle.net/10097/6595

氏 名	Yoon	Jea	Houng
	尹	在	弘
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 28 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学 位 論 文 題 目	平衡蒸気の原子吸光による合金系の活量測定に 関する基礎的研究		
指 導 教 官	東北大学教授 阿座上竹四		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 阿座上竹四	東北大学教授 井口 泰孝	
	東北大学教授 広川吉之助	東北大学助教授 中澤 重厚	

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

非鉄金属の原料鉱石には一般的に多くの元素とともに微量ながら種々の有価金属が含まれておりこれらは製錬工程の各段階でいろいろな方法によって分離回収されている。これらの有価微量元素は化合物半導体そのほか機能性合金の構成元素として注目されている。将来良質鉱石の枯渇等によって、貧鉱あるいは複雑鉱の処理が製錬における重要な問題になるであろうことは容易に予想される。たとえば粗銅の電解精製において鉛は抵抗分極の原因となり不動態化を招く。アンチモン、ヒ素は銅の電気伝導度を下げ、ビスマスは赤熱脆性の原因となる。これらは粗銅が造られるまでの段階でできるかぎり除くことが望ましい不純物である。一方金、銀などのように溶錬段階ではなるべく失うことなく、銅と挙動をともにすることが望ましい元素もある。それで金属の乾式製錬における有害不純物元素の挙動あるいは有価金属の回収などを検討する上で基礎となるものは溶融合金系の熱力学的性質、中でも成分の活量を知る必要がある。活量は溶液中成分の熱力学的濃度を示す量として極めて基礎的な熱力学的関数と考えることができるが活量の値を組成の関数として高い精度で推定することはこんにち不可能であり測定によって知る以外に方法はない。製錬上興味深い溶融合金系につき活量測定を行なってデータを蓄積することは重要なことであり、一方で活量測定法として適用範囲が広く確度の高いものを開発確立することも大きな意義を持つ。本研究では、1953年に Walsh が開発し現在は無機定量分析法として広く一般に利用されている原子吸光光度法を溶融合金の活量測定などに応用することを試みた。原子吸光法は高い検出能力を有するうえに共存物質と

の干渉が著しく少ないという特長をもっているので平衡蒸気相に多原子分子蒸気種を含む成分からなる合金系に対しても直接単原子分子の呈する蒸気圧に比例する量を吸光度として測定することができ、活量測定に活かすことができる。活量測定に応用する場合の理論を確立し、実際に活量測定を行い、新しい活量測定法として長所と短所を明らかにして提示するところに本研究の意義があると思われる。

第2章 原子吸光光度法による活量測定の原理および方法

本章では通常の原子吸光分光分析における濃度決定の基礎式である Lambert-Beer 則を応用して、セル中注目成分の単原子蒸気の濃度に比例する量と思われる吸光度から溶融合金の活量を決定する原理式を導いた。さらに測定した吸光度から石英セルや共存分子によって引き起こされるバックグラウンド吸収の寄与を差し引いて注目原子だけによる吸光度を求めるためのバックグラウンド補正法について述べ、その妥当性を証明する実験も行った。章の後半では一般の原子吸光分析装置のバーナ部を取り外して原子化源として電気炉を設置した本実験装置の構成原理および実験操作についてのべる。図1に装置構成図を示す。

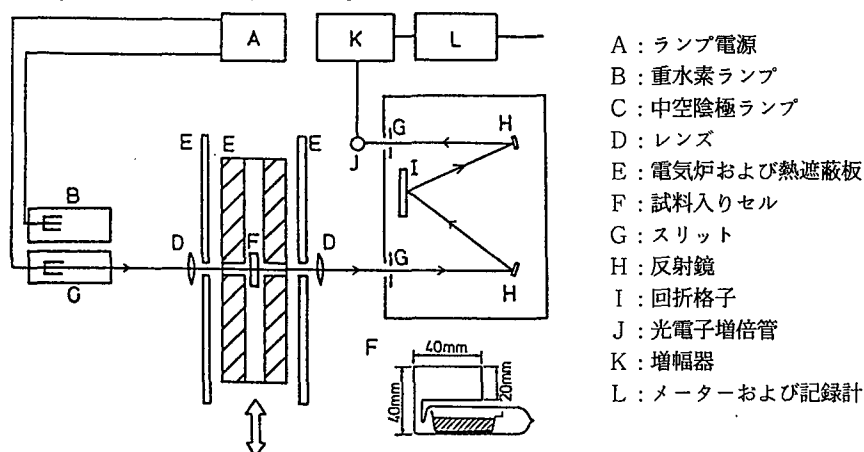


図1 実験装置の構成図

第3章 原子吸光光度法による単原子分子を呈する鉛2元合金の活量測定

本章では第2章の実験原理に基づいてまず単原子分子だけを呈する鉛2元系合金、鉛-インジウム、鉛-ガリウム、鉛-ビスマス、鉛-金系の活量を測定した。合金系の活量測定に先立って各々の元素が純粋なときに呈する蒸気について吸光度を測定して蒸発熱を求めた。同温度範囲での Hultgren らの集録値より多少低い蒸発熱を得たが測定温度範囲が非常に狭いことからおおむね妥当だと考えられる。各成分の活量を独立に求めた結果、鉛-インジウム、鉛-ガリウム系は Raoult 則から正の偏倚を、鉛-金、鉛-ビスマス系は負の偏倚を見せた。また得られた両成分の活量は Gibbs-Duhem の関係をほぼ満たした。

得られた結果は各合金状態図から予想される挙動を示し、他の実験の報告値とよく一致した。図

2に鉛-ビスマス系の測定結果を示す。また Belton-Fruehan 法を用い両成分の吸光度の比から求めた活量とも大略一致した。測定した各溶融合金系に対して実験温度での無限希薄溶液における Raoult 基準の活量係数や混合自由エネルギー変化などを求めた。これまでの結果から本実験原理による原子吸光法が単原子蒸気種を呈する合金系の活量測定手段として有効であることがわかった。

第4章 原子吸光光度法による多原子分子を呈するアンチモン2元合金の活量測定

本章では原子吸光光度法の特長である単原子分子だけに対する選択性を生かし、第2章の実験原理に基づいて平衡蒸気相に多原子分子蒸気種も呈する溶融アンチモン2元合金について単原子分子による吸光度を測定して、分子種間の平衡定数を使うことなしに構成両元素の活量を独立に求めた。アンチモン-インジウム系、アンチモン-ガリウム系、アンチモン-鉛系ともに Raoult 則から負の偏倚を示す結果が得られた。これらの結果も他の報告値ならびに状態図からの予想と良く一致した。

図3にアンチモン-ガリウム系の測定結果を示す。また独立に求めた両成分の活量値は互いに Gibbs-Duhem 関係を満たした。Belton-Fruehan 法によって測定温度での両成分の吸光度の比から求めた活量曲線とも一致した。以上の実験結果より原子吸光法がアンチモンのように多原子分子も呈する合金系の有力な活量測定手段であることを確認した。

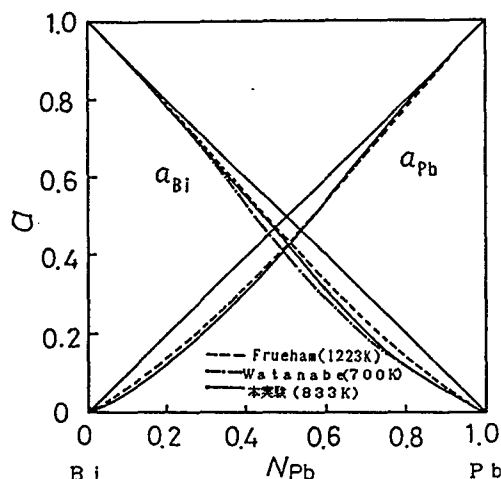


図2 溶融鉛-ビスマス系合金の活量 (833K)

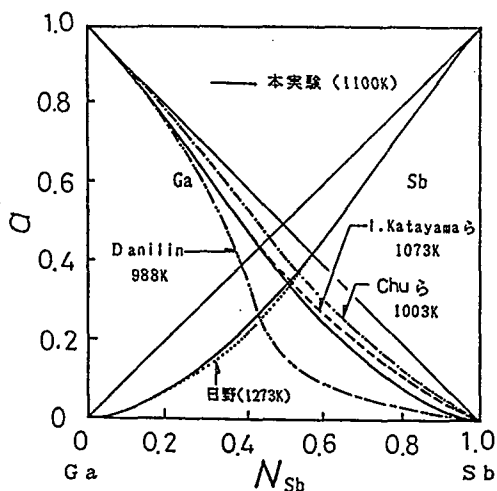


図3 溶融ガリウム-アンチモン系合金の活量 (1100K)

第5章 非等温等圧法との組合せによる検量線の解析と応用

本章では吸光度と単原子分子濃度の比例性を前提とせず、原子吸光法と非等温等圧法を組み合わせることによって、真空中蒸気濃度と吸光度の関係である検量線を作製した。検量線を利用して合金との平衡蒸気相中の単原子分子の吸光度を蒸気濃度に換算して活量を決定する方法も提案した。等圧成立前提条件下で、非共鳴線261.4nmを用いて鉛の検量線を、共鳴線307.6nmを用いて亜鉛の

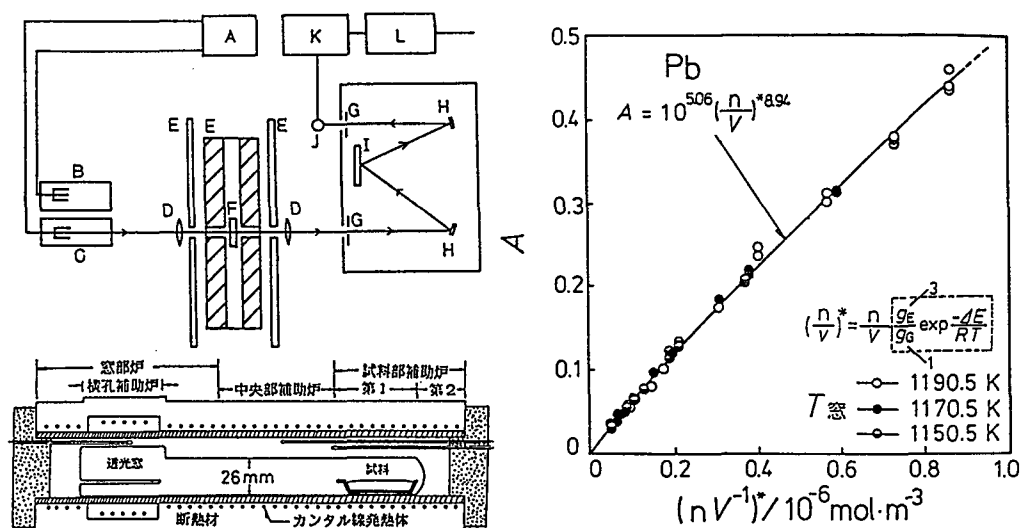


図4 「非等温等圧法-原子吸光法」の組合せの装置図と得られた鉛の検量線

検量線を、225.9nmを用いてテルルの検量線を作成した。

その結果、検量線は本実験の測定温度範囲で蒸気温度には依存しないことがわかった。また、原子蒸気と吸光度の間に比例性がないということも考えられるような結果が得られた。図4に実験装置と純亜鉛に対して得た結果を示す。

そこで、もし $A \propto (n/V)^{\epsilon}$ 、 $\epsilon < 1$ であるならば活量あるいは蒸発熱の測定値が真値からどのようにずれるかを考察した。本実験で得た検量線はランプ電流を固定するだけで再現性よく求められるものであった。

この点はバーナを用いる通常の原子吸光分析法の場合と異なる。

第6章 流動法との組合せによる活量測定法の開発

本章では、原子吸光法と流動法を組み合わせることによって、1 atm, Ar-1% H₂ 雰囲気中の鉛の絶対蒸気圧と吸光度を測定してそれを蒸気濃度に換算して検量線を作成した。図5に実験装置、図6に得られた鉛の検量線を示す。得られた検量線を第5章の鉛の検量線と比較してみると検量線が蒸気温度には依存しない点では同じであるが、感度が本章の場合低くなった。これは1 atm, Ar-1% H₂ 気体中で鉛原子の吸収プロファイルが広げられたためと解釈できる。かわりに測定可能濃度の上限が高まった。引き続き作成した検量線を利用して1200Kにおける溶融鉛-銀2元系中の鉛の吸光度を測定して蒸気濃度に換算し活量を決定した。その結果鉛の活量は全組成範囲で Raoult 則から正に偏倚するが Gibbs-Duhem 関係式を用いて鉛の活量から求めた銀の活量は $N_{Ag} = 0.66$ までは正に偏倚するが、 $N_{Ag} = 0.66$ 以上は負に偏倚するのがわかった。これは他の文献値と比べて非常によく一致した。これらのことから本実験方法が妥当であることがわかった。

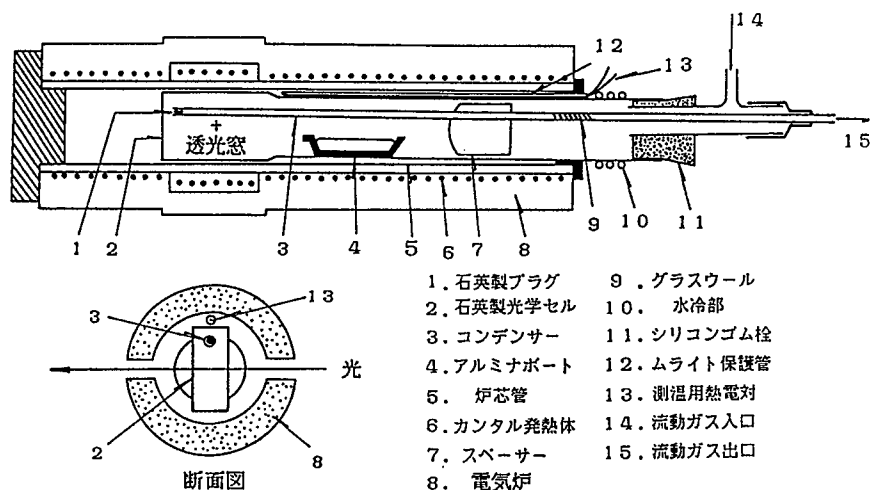


図5 「流動法-原子吸光法」の組合せの装置図

第7章 結 論

本章では本研究で得られた結果を総括し、原子吸光法を応用した活量測定法の今後の展望について述べた。

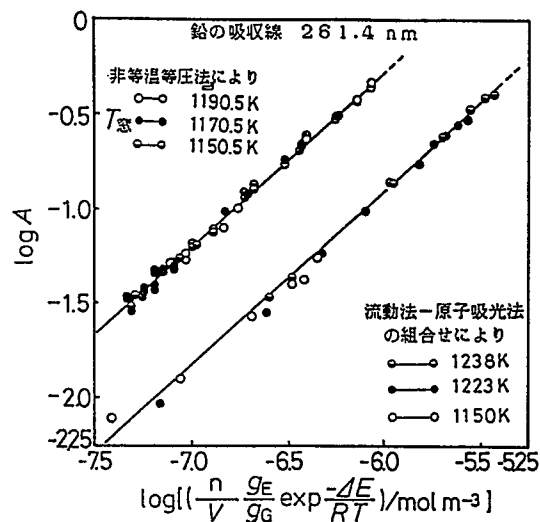


図6 「流動法-原子吸光法の組合せ」と「非等温等圧法-原子吸光法」による鉛原子濃度と吸光度との関係

審 査 結 果 の 要 旨

溶融合金系の熱力学的性質，中でも活量に関する情報は，溶融製錬における成分の挙動の基礎として重要な意義を持つため，活量測定は各種の方法を用いて行われているが対象によっては測定困難な場合も少なくない。本論文は，成分分析用として汎用される原子吸光光度法を用いて溶融合金と平衡する成分蒸気の吸光度を測定し，活量を導く新しい活量測定法に関する基礎研究をまとめたもので全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では原子吸光光度法による活量測定の原理と方法について述べている。分析用として用いる原子吸光光度計のバーナの代わりに光通過孔を具えた可動式電気炉をおき，光通過部分に試料を真空封入した透明石英セルを位置させて高温における平衡蒸気の光吸収を測定し，活量を算出する過程について原理的に検討している。

第3章では平衡蒸気が単原子分子からなる鉛2元合金，Pb-M系（ $M=\text{In, Ga, Bi, Au}$ ）について活量測定を行った結果について述べている。得られた結果は他の方法による測定値と妥当な合致を示すと同時に，両成分の活量をそれぞれ独立に測定した結果がGibbs-Duhem式を満足することを確かめている。これは本方法の信頼性を確認する重要な知見である。

第4章は多原子分子蒸気をもつアンチモン2元合金，Sb-M系（ $M=\text{Ga, In, Pb}$ ）について活量測定を行った結果を述べている。平衡蒸気が大部分 Sb_2 ， Sb_4 などの多原子分子によって占められている場合でもこれに関係なく単原子分子蒸気による吸収を測定でき，他の方法による活量測定値とよい一致が得られた。これはこの種の蒸気を介して活量を測定する新しい方法を提供するものである。

第5章では非等温等圧法と原子吸光光度法を組合せた装置を製作し，吸光度と蒸気濃度の関係，すなわち検量線を作成して原子吸光法の原理的検討を行い，その特長と留意すべき点を明らかにしている。

第6章ではさらに常圧下での吸光度と蒸気濃度の関係を明らかにするため，ガス流動法と原子吸光光度法を組合せた装置を製作して前章と同様な検討を行うとともに新しい活量測定法への発展の可能性について述べている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は，原子吸光光度法を合金系の活量測定に応用するにあたり，その原理から応用をへて新しい方法の開発に至る各段階について基礎的に検討し，この方法が活量測定法として有用であることを示したもので，金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。